

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-250217

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
 G08F 2/46
 G08F 8/30
 G08F290/12
 G08G 81/02
 G02B 5/20
 G02F 1/1335
 G03F 7/027

(21)Application number : 11-049177

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1999

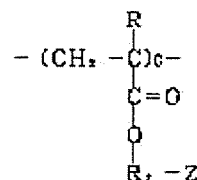
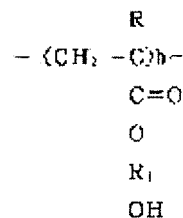
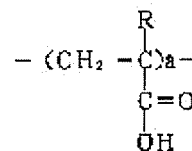
(72)Inventor : UEDA KENJI
 SEGA SHUNSUKE

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin composition excellent in hot pure water resistance, solvent resistance, heat resistance, alkali resistance, sensitivity and pencil hardness by incorporating a specified alkali developable photosetting copolymer resin, a specified epoxy-containing copolymer resin, a polyfunctional photopolymerizable acrylate monomer and an initiator.

SOLUTION: The photosensitive resin composition comprises an alkali developable photosetting copolymer resin containing 5-55 mol constituent units of formula I and 5-95 mol constituent units of formula II, an epoxy-containing copolymer resin containing 0-55 mol constituent units of the formula I, 5-95 mol constituent units of the formula II and 5-95 mol constituent units of formula III, a polyfunctional photopolymerizable acrylate monomer and an initiator. In the formulae, R is H or 1-5C alkyl, R1 is 2-4C alkylene, R2 is 1-4C alkylene, Z is 1,2-epoxy or the like and (a) to (c) are each an integer corresponding to mol%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-250217

(P2000-250217A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/038	5 0 1 5 0 3	G 0 3 F 7/038	5 0 1 2 H 0 2 5 5 0 3 2 H 0 4 8
C 0 8 F 2/46 8/30 290/12		C 0 8 F 2/46 8/30 290/12	2 H 0 9 1 4 J 0 1 1 4 J 0 2 7
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-49177

(22) 出願日 平成11年2月25日 (1999.2.25)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 植田 健治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 瀬賀 俊介

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100095120

弁理士 内田 亘彦 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びカラーフィルター

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐温純水性、耐溶剤性、耐熱性、耐アルカリ性、感度、鉛筆硬度に優れる感光性樹脂組成物、及び平坦性、表示品質に優れた信頼性の高いカラーフィルタの提供する。

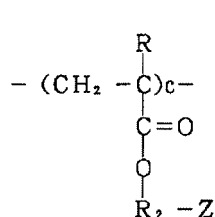
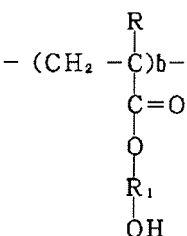
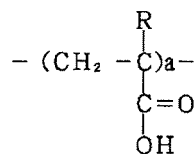
【解決手段】下記一般式(1)～(3)の共重合成分からなるエポキシ基含有共重合樹脂と、下記一般式

* (1)、(2) からなるアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、開始剤とからなり、カラーフィルターは、透明基板上に形成された着色層と、保護膜とを備え、保護膜は、上記の感光性樹脂組成物を塗布して露光、アルカリ現像を行い、加熱処理を施して形成されたものである。

一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)



(式中、Rは水素、または炭素数1～5のアルキル基、R₁は炭素数2～4のアルキレン基、R₂は炭素数1～4のアルキレン基、Zは1, 2-エポキシ基、1, 3-

エポキシ基、または1, 4-エポキシ基を表し、a、b、cはそれぞれのモル%に対応する整数を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)、(2) で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して

(メタ) アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式 (1) に由来する構成単位を 5 モル%~55 モル%、下記一般式 (2) に由来する構成単位を 5 モル%~95 モル%含有し、(メタ) アクリロイル基を 5 モル%~95 モル%含み、酸価が 5 mg KOH/g~400 mg KOH/g であり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が 5,000~1,000,000 であるアルカリ

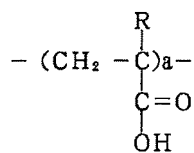
現像型光硬化性共重合樹脂と、
下記一般式 (1)、(2)、(3) で示される構成単位からなり、該一般式 (1)、(2) におけるカルボキシル基または水酸基を介して(メタ) アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式 (1) に由来する構成単位を 0 モル%~55 モル%、下記一般式 (2) に由来する構成単位を 5 モル%~95 モル%、および下記一般式

(3) に由来する構成単位を 5 モル%~95 モル%含有し、(メタ) アクリロイル基を 5 モル%~95 モル%含み、酸価が 0 mg KOH/g~400 mg KOH/g であり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が 5,000~1,000,000 であるエポキシ基含有共重合樹脂と、

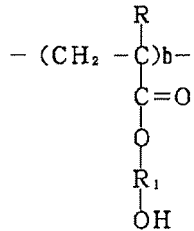
2 官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、開始剤とからなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 1】

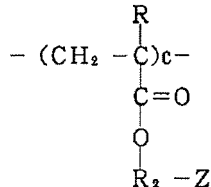
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)

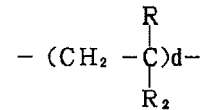


(式中、R は水素、または炭素数 1~5 のアルキル基、R₁ は炭素数 2~4 のアルキレン基、R₂ は炭素数 1~4 のアルキレン基、Z は 1, 2-エポキシ基、1, 3-エポキシ基、または 1, 4-エポキシ基を表し、a、b、c はそれぞれのモル%に対応する整数を表す)

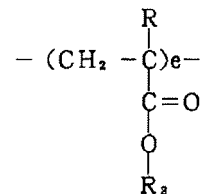
【請求項 2】 アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂とエポキシ基含有共重合樹脂が、共重成分として、さらに、下記一般式 (4) で示される構成単位を 0 モル%~75 モル%、下記一般式 (5) で示される構成単位を 0 モル%~75 モル%含有することを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【化 2】

一般式 (4)



一般式 (5)



(式中、R は水素、または炭素数 1~5 のアルキル基、R₂ は芳香族炭素環、R₃ はアルキル基、またはアラキル基を表わし、d、e はそれぞれのモル%に対応する整数を表す)

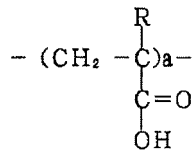
【請求項 3】 透明基板と、該透明基板上に形成された着色層と、該着色層を覆うように形成された保護膜とを備え、該保護膜は、下記一般式 (1)、(2) で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して(メタ) アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式 (1) に由来する構成単位を 5 モル%~55 モル%、下記一般式 (2) に由来する構成単位を 5 モル%~95 モル%含有し、(メタ) アクリロイル基を 5 モル%~95 モル%含み、酸価が 5 mg KOH/g~400 mg KOH/g であり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が 5,000~1,000,000 であるアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂と、下記一般式 (1)、

(2)、(3) で示される構成単位からなり、該一般式 (1)、(2) におけるカルボキシル基または水酸基を介して(メタ) アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式 (1) に由来する構成単位を 0 モル%~55 モル%、下記一般式 (2) に由来する構成単位を 5 モル%~95 モル%、および下記一般式 (3) に由来する構成単位を 5 モル%~95 モル%含有し、(メタ) アクリロイル基を 5 モル%~95 モル%含み、酸価が 0 mg KOH/g~400 mg KOH/g であり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が 5,000~1,000,000 であるエポキシ基含有共重合樹脂と、

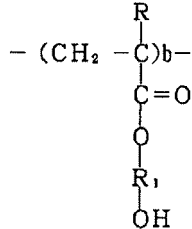
2 官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、開始剤とからなる感光性樹脂組成物を塗布して露光、アルカリ現像を行い、加熱処理を施して形成されたものであることを特徴とするカラーフィルタ。

【化 3】

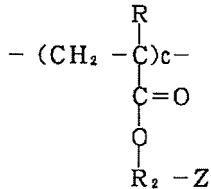
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)

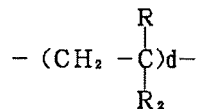


(式中、Rは水素、または炭素数1～5のアルキル基、R₁は炭素数2～4のアルキレン基、R₂は炭素数1～4のアルキレン基、Zは1, 2-エポキシ基、1, 3-エポキシ基、または1, 4-エポキシ基を表し、a、b、cはそれぞれのモル%に対応する整数を表す)

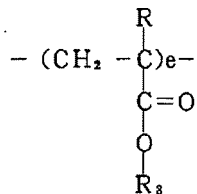
【請求項4】 保護膜におけるアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂およびエポキシ基含有共重合樹脂が、共重合成分として、さらに、下記一般式(4)で示される構成単位を0モル%～75モル%、下記一般式(5)で示される構成単位を0モル%～75モル%含有することを特徴とする請求項3記載のカラーフィルター。

【化 4】

一般式 (4)



一般式 (5)



(式中、Rは水素、または炭素数1～5のアルキル基、R₂は芳香族炭素環、R₃はアルキル基、またはアラルキル基を表わし、d、eはそれぞれのモル%に対応する整数を表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を保護膜に使用したカラーフィルターに係り、特に表示品質に優れ信頼性の高いカラー液晶表示装置を可能とするカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、フラットディスプレイとして、カラーの液晶表示装置が注目されている。一般に、カラー液晶表示装置は、カラーフィルタと対向電極基板とを対向させ、その間隙部(1～10μm)に液晶層を形成した構造である。カラーフィルタは、透明基板上にブラックマトリックスと複数の色(通常、赤(R)、緑

(G)、青(B)の3原色)からなる着色層、または、最近ではカラーホログラムを備え、この上に保護膜と透明電極が順に積層された構造である。そして、各色の着色層R、G、Bのそれぞれの画素やカラーホログラムに対応する部分の液晶層の光透過率を制御することによりカラー画像を得るように構成されている。

【0003】このようなカラーフィルタを構成する保護膜は、カラーフィルタが着色層からなる場合には、その保護とカラーフィルタの平坦化の役割を果たしている。一般に、カラー液晶表示装置では、カラーフィルタの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G、B画素間でのギャップムラあるいはR、G、Bの各画素内でのギャップムラが存在して透明電極の平坦性が損なわれるという問題があり、色ムラ、コントラストムラが生じ、画像品質の低下を来すことになる。特に、STN方式のカラー液晶表示装置では、平坦性が画像品質に大きな影響を与えるため、保護膜の平坦化の機能は極めて需要である。

【0004】また、保護膜は、カラーフィルタと対向電極基板との接着性が重要であるが、カラーフィルタと対向電極基板とを接着した後の表示品質検査で不良と判断された場合のカラーフィルタの再利用適性を考慮すると、透明基板上の着色層を被覆する特定領域にのみ形成することが好ましい。このため、保護膜形成は、硬化すべき部分をマスクによって限定することが容易な光硬化性の樹脂を用いて行われている。

【0005】また、従来の保護膜形成用の樹脂は、露光後の現像において有機溶剤を使用するものであり、取り扱いおよび廃液処理の点で煩雑であり、経済性、安定性に欠けるものであり、このような問題を解決するために、光硬化性樹脂に酸性基を導入し、露光後の現像をアルカリ現像とすることを可能とした光硬化性樹脂が開発されている。

【0006】この種の感光性樹脂組成物にあっては、紫外線照射によるパターンニングした後、アルカリ現像され、さらに加熱処理されてカラーフィルターとされるが、アルカリ現像に際しては共重合樹脂におけるカルボキシル基の作用によりパターンニングが行なわれ、現像後にあっては耐水性、耐アルカリ性が求められるため、光硬化されたパターンにおいて残存するカルボキシル基はエポキシ樹脂等の存在下で加熱処理されて、耐水性やパターン強度をあるものとされることが必要である。そのため、本発明者等は、先に、特願平10-99240号

において、アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂として、カルボン酸基等のアルカリ可溶性基と硬化性を規定するアリロイル基等のラジカル重合性基をその硬化性、アルカリ可溶性等を考慮して制御可能な共重合樹脂について提案し、また、特願平10-216868号において、このアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂とクレゾールノボラック型等のエポキシ樹脂とからなる感光性樹脂組成物及びカラーフィルターを提案したが、硬化性、耐アルカリ性等に優れた感光性樹脂組成物、および製造工程が簡便であり、かつ、優れた平坦性を備え、表示品質に優れた信頼性の高いカラー液晶表示装置を可能とするカラーフィルタの提供が求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐温純水性、耐溶剤性、耐熱性、耐アルカリ性、感度、鉛筆硬度に優れた感光性樹脂組成物の提供、および、製造工程が簡便であり、優れた平坦性を備え、表示品質に優れた信頼性の高いカラーフィルタの提供を課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の感光性樹脂組成物は、下記一般式(1)、(2)で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式

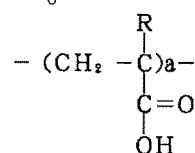
(1)に由来する構成単位を5モル%~55モル%、下記一般式(2)に由来する構成単位を5モル%~95モル%含有し、(メタ)アクリロイル基を5モル%~95モル%含み、酸価が5mg KOH/g~400mg KOH/gであり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が5,000~1,000,000であるアルカリ現像型

光硬化性共重合樹脂と、下記一般式(1)、(2)、(3)で示される構成単位からなり、該一般式(1)、(2)におけるカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、下記一般式(1)に由来する構成単位を0モル%~55モル%、下記一般式(2)に由来する構成単位を5モル%~95モル%、および下記一般式(3)に由来する構成単位を5モル%~95モル%含有し、(メタ)アクリロイル基を5モル%~95モル%含み、酸価が0mg KOH/g~400mg KOH/gであり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が5,000~1,000,000であるエポキシ基含有共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、開始剤とからなることを特徴とする。

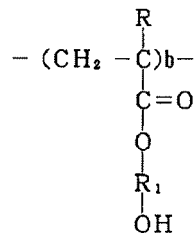
【0009】

【化5】

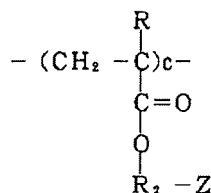
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)

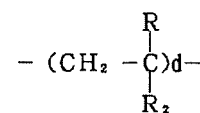


【0010】(式中、Rは水素、または炭素数1~5のアルキル基、R₁は炭素数2~4のアルキレン基、R₂は炭素数1~4のアルキレン基、Zは1,2-エポキシ基、1,3-エポキシ基、または1,4-エポキシ基を表し、a、b、cはそれぞれのモル%に対応する整数を表す)また、アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂とエポキシ基含有共重合樹脂が、共重合成分として、さらに、下記一般式(4)で示される構成単位を0モル%~75モル%、下記一般式(5)で示される構成単位を0モル%~75モル%含有することを特徴とする。

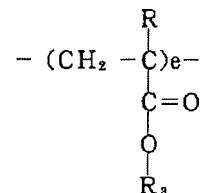
【0011】

【化6】

一般式(4)



一般式(5)



【0012】(式中、Rは水素、または炭素数1~5のアルキル基、R₂は芳香族炭素環、R₃はアルキル基、またはアラルキル基を表わし、d、eはそれぞれのモル%に対応する整数を表す)また、本発明のカラーフィルターは、透明基板と、該透明基板上に形成された着色層と、該着色層を覆うように形成された保護膜とを備え、該保護膜は、上記一般式(1)、(2)で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、上記一般式

(1)に由来する構成単位を5モル%~55モル%、上

記一般式(2)に由来する構成単位を5モル%~95モル%含有し、(メタ)アクリロイル基を5モル%~95モル%含み、酸価が5mg KOH/g~400mg KOH/gであり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が5,000~1,000,000であるアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂と、上記一般式(1)、(2)、

(3)で示される構成単位からなり、該一般式(1)、(2)におけるカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、上記一般式(1)に由来する構成単位を0モル%~55モル%、上記一般式(2)に由来する構成単位を5モル%~95モル%、および上記一般式(3)に由来する構成単位を5モル%~95モル%含有し、(メタ)アクリロイル基を5モル%~95モル%含み、酸価が0mg KOH/g~400mg KOH/gであり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が5,000~1,000,000であるエポキシ基含有共重合樹脂と、2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと、開始剤とからなる感光性樹脂組成物を塗布して露光、アルカリ現像を行

い、加熱処理を施して形成されたものであることを特徴とする。

【0013】また、保護膜におけるアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂およびエポキシ基含有共重合樹脂が、共重合成分として、さらに、上記一般式(4)で示される構成単位を0モル%~75モル%、上記一般式(5)で示される構成単位を0モル%~75モル%含有することを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂とエポキシ基含有共重合樹脂と2官能以上の多官能光重合性アクリレートモノマーと開始剤とからなる。アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂とエポキシ基含有共重合樹脂とは、後述するようにそれぞれ上記一般式(1)、(2)を構成成分とするが、それらの水酸基、カルボキシル基に(メタ)アクリロイル基が導入された構成単位を基本的に有するものであり、更に、必要に応じて上記一般式(4)、(5)を共重合成分とするものである。以下、本発明において(メタ)アクリロイル基は、メタクリロイル基、またはアクリロイル基を意味し、(メタ)アクリル酸はメタクリル酸、またはアクリル酸を意味する。

【0015】まず、本発明におけるエポキシ基含有共重合樹脂について説明する。上記一般式(1)~(5)におけるRは、水素、または炭素数1~5のアルキル基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が例示される。

【0016】一般式(1)で示される共重合成分は、必

要に応じて含有される成分であるが、以下、含有させる場合を例として説明する。この構造単位を導入するために使用される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシ-1-ブテン、2-カルボキシ-1-ペンテン、2-カルボキシ-1-ヘキセン、2-カルボキシ-1-ヘプテン等が例示される。本発明のエポキシ基含有共重合樹脂が使用される感光性樹脂組成物にあっては、光硬化性とアルカリ可溶性は、後述するアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂により得られるが、エポキシ基含有共重合樹脂にあっても、一般式(1)で示される成分を添加することによりアルカリ可溶性を向上させることができる。その含有量はエポキシ基含有共重合樹脂の安定性を損なわない程度とするとよく、含有量は0モル%~55モル%、好ましくは5モル%~30モル%とされる。

【0017】一般式(2)で示される共重合成分は、基本的には(メタ)アクリロイル基が導入される成分であり、R₁としてはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等である。この構造単位を導入するために使用される単量体としては、具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。この一般式(2)で示される共重合成分は、水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物と反応し、(メタ)アクリロイル基が導入される共重合成分であり、その含有量は共重合樹脂に要求される光重合性の程度により調整されるが、5モル%~95モル%、好ましくは10モル%~50モル%とされる。

【0018】一般式(3)で示される共重合成分は、共重合樹脂にエポキシ基を導入する成分である。式中、R₂はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基、Zは1, 2-エポキシ基、1, 3-エポキシ基、または1, 4-エポキシ基とできるが、一般式(3)で示される共重合成分は、芳香族環等の嵩高いバラスト基を置換基として有していてもよく、塗膜に機械的物性を向上させることができる。単量体としてグシシジルメタクリレート、(3-メチルー3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-エチルー3-オキセタニル)メチルアクリレート等のオキセタンアクリレート、(3-メチルー3-オキセタニル)メチルメタクリレート、(3-エチルー3-オキセタニル)メチルメタクリレート等のオキセタンメタクリレート、アクリル酸-2-テトラヒドロピラニルエステル、メタクリル酸-2-テトラヒドロピラニルエステル等を使用して導入される。なお、一般式(3)で示される共重合成分は、一般式(1)や(2)の共重合成分に(メタ)アクリロイル基が導入されるに際して使用され

る(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物との反応性は有しなく、エポキシ基は残存する。

【0019】一般式(3)で示される共重合成分の含有量は、本発明のエポキシ基含有共重合樹脂を含有させた感光性樹脂組成物において、アルカリ現像後にパターンに残存するカルボキシル基の程度により調整されるが、その含有量は5モル%~95モル%、好ましくは10モル%~50モル%とされる。

【0020】本発明の共重合樹脂は、上記の一般式

(1)、(2)、及び(3)で示される共重合成分からなることを特徴とするが、他の共重合成分としては、一般式(4)、一般式(5)で示される共重合成分が挙げられる。

【0021】一般式(4)で示される共重合成分は、共重合樹脂に塗膜性を付与する成分であり、R₂としては、フェニル基、ナフチル基等の芳香族環が例示される。この構造単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンであり、また、その芳香族環は塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基等で置換されていてもよい。そして、一般式(4)で示される共重合成分の含有量は0モル%~75モル%、好ましくは5モル%~50モル%とされる。

【0022】更に、一般式(5)で示される共重合成分は、アルカリ現像性を抑制する成分であり、R₃としては、炭素数1~12のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が例示される。この構造単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルエチル等の(メタ)アクリル酸のエテル類が例示される。そして、一般式(5)で示される共重合成分の含有量は0モル%~75モル%、好ましくは5モル%~50モル%とされる。

【0023】一般式(1)~一般式(5)の構造単位を導入するために使用される単量体は、それぞれ例示したものを単独でも、また混合して使用してもよい。

【0024】一般式(1)~一般式(5)の構造単位を有する共重合樹脂を製造するために用いられる重合用溶媒としては、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えばテトラヒドロフラン等のエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコ

ルメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸-3-メトキシブチル等が挙げられ、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等も用いることができる。

【0025】重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができ、その具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせることでレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

【0026】一般式(1)~一般式(5)の構造単位を有する共重合樹脂の調製においては、重量平均分子量を調節するために、分子量調節剤を使用することができ、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 α -メチルスチレンジアマー等が挙げられる。

【0027】一般式(1)~一般式(5)の構造単位を有する共重合樹脂は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。ランダム共重合体の場合には、各単量体、触媒からなる配合組成物を、溶剤を入れた重合槽中に80~110℃の温度条件で2~5時間かけて滴下し、熟成させることにより重合させることができる。

【0028】一般式(1)~一般式(5)の構造単位を有する共重合樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「Mw」という)は、5,000~1,000,000の範囲のものとされ、酸価は0mg KOH/g~400mg KOH/g、水酸基価は5mg KOH/g~400mg KOH/gのものである。

【0029】本発明のエポキシ基含有共重合樹脂は、上記した一般式(1)~一般式(5)の構造単位を有する特定の重合体に(メタ)アクリロイル含有イソシアネート化合物を反応させることにより得られる。

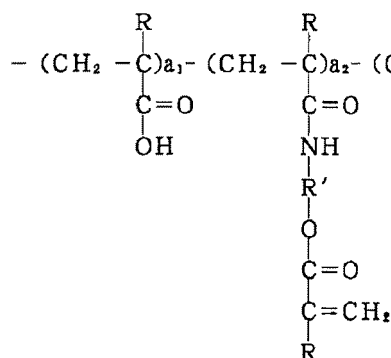
【0030】(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物としては、(メタ)アクリロイル基が炭素数2~6のアルキレン基を介してイソシアネート基(-N

CO)と結合したもので、具体的には2-アクリロイルエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が例示される。2-メタクリロイルエチルイソシアネートは、昭和電工(株)製「カレンズMO I」等で市販されている。

【0031】一般式(1)～一般式(5)で示される構造単位を有する共重合体と(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物との反応は、イソシアネート化合物を少量の触媒の存在下、共重合体溶液中に滴下することにより行なわれる。触媒としてはラウリン酸ジブチル錫等が挙げられ、また、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、2,3-ジ-tert-ブチルp-クレゾール等の重合禁止剤が必要に応じて使用される。

一般式(6)

(一般式(1)由来の部分)



【0034】(式中、R、R₁は一般式(1)～(4)と同義であり、R'は炭素数2～6のアルキレン基、a₁+a₂は、一般式(1)のaと、また、b₁+b₂は、一般式(2)のbとそれぞれ同義である。)

(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物は、水酸基との反応がカルボキシル基との反応に比して20倍近くの反応速度を有する。そのため、(メタ)アクリロイル基は一般式(2)の構造単位に主として導入され、また、一般式(1)の構造単位にはそのカルボキシル基に一部(メタ)アクリロイル基が導入されたとし、ほとんどのカルボキシル基が残存することとなる。

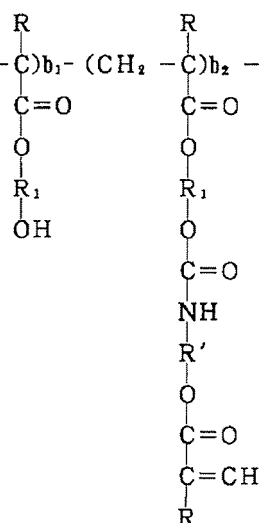
【0035】そして、一般式(2)に由来する構成単位の5モル%～95モル%のうち、b₁は0モル%～10モル%、b₂は5モル%～95モル%とでき、また、一般式(1)に由来する構成単位の5モル%～55モル%のうち、a₁は5モル%～55モル%、a₂は0モル%～10モル%とでき、(メタ)アクリロイル基の導入量を調整することができる。

*【0032】(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物は、一般式(2)の構造単位とはその水酸基とウレタン結合により結合し、また、一般式(1)の構造単位とは、カルボキシル基とその一部が炭酸ガスを放出してアミド結合により結合する。一般式(1)～一般式(2)で示される構造単位を有する共重合体と(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物との反応生成物は、下記一般式(6)で示される。なお、一般式(1)で示される構造単位を不要とする場合には、一般式(2)の構造単位と専ら結合する。また、一般式(3)で示される構造単位は、反応性を有しないので、記載を省略する。

【0033】

【化7】

(一般式(2)由来の部分)



【0036】カラーフィルタ保護膜形成用に適し、また、アルカリ可溶性と光硬化性の観点から、本発明の共重合樹脂においては、重量平均分子量が5,000～1,000,000、好ましくは10,000～100,000の範囲のものとされるのが好ましい。重量平均分子量が5,000より小さいと現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンが作製できる場合も最終的な膜厚が減る(膜減り)等の問題があり、また、1,000,000より大きいとレジスト化した時の粘度が高くなりすぎ塗工適性が低下する、また、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

【0037】また、(メタ)アクリロイル基の導入量は、5モル%～95モル%、好ましくは10モル%～50モル%とするとよく、導入量が5モル%よりも少ないと光硬化性が低く、塗膜密着性、レジスト特性の改善効果が小さい。

【0038】また、エポキシ基含有共重合樹脂の酸価は0mg KOH/g～400mg KOH/gとできるが、

後述するアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂との関係でその酸価を調節するとよい。あまり酸価が高いとエポキシ基含有共重合樹脂の安定性を低下させるので好ましくない。また、エポキシ基含有共重合樹脂において、一般式(2)における水酸基は、必ずしも残す必要はなく、水酸基価 $0 \text{ mg KOH/g} \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ とできるが、残す場合には、溶剤に対する溶解性を調節するのに有効である。

【0039】本発明の感光性樹脂において、エポキシ基含有共重合樹脂の含有量は、固形分比 $1 \sim 20$ 重量%、好ましくは $3 \sim 15$ 重量%とされる。エポキシ基含有共重合樹脂の含有量が 1 重量%未満では、保護膜に十分な耐アルカリ性を付与することができず、一方、 20 重量%を超えると、光硬化に供しないエポキシ樹脂量が多くなりすぎ、感光性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ基含有共重合樹脂は、後述するアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂との相溶性に優れ、感度にすぐれた感光性樹脂組成物を形成することができると共に、感光性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するためにも有効であり、添加量 3 重量%程度で十分な効果が発現する。本発明では、感光性樹脂組成物に含有されるエポキシ樹脂が、露光、アルカリ現像後においても反応することなく保護膜中に残存している酸性基と、加熱処理によって反応し、保護膜に優れた耐アルカリ性を付与することになる。

【0040】次に、本発明におけるアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂について説明する。アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂は、特願平 $10-99240$ 号公報で記載した共重合樹脂を使用するものであり、上記した一般式(1)～(5)で示される共重合成分からなるエポキシ基含有共重合樹脂において、一般式(3)に示される共重合成分を有しないものである。すなわち、上記一般式(1)、(2)で示される構成単位が、そのカルボキシル基または水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物とそれぞれ一部が反応した生成物を構成単位とし、上記一般式(1)に由来する構成単位を 5 モル%～ 55 モル%、上記一般式(2)に由来する構成単位を 5 モル%～ 95 モル%含有し、(メタ)アクリロイル基を 5 モル%～ 95 モル%含み、酸価が $5 \text{ mg KOH/g} \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつポリスチレン換算重量平均分子量が $5,000 \sim 1,000,000$ のものである。

【0041】アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂にあっては、一般式(1)で示される共重合成分は必須成分であり、共重合樹脂をアルカリ可溶性とする成分であり、単量体としては、エポキシ基含有共重合樹脂で記載したものと同様であり、また、含有量は 5 モル%～ 55 モル%、好ましくは 10 モル%～ 25 モル%とされる。

【0042】一般式(2)で示される共重合成分は、エポキシ基含有共重合樹脂の項で説明したと同様であり、

水酸基を介して(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物と反応し、(メタ)アクリロイル基が導入される共重合成分であり、その含有量は共重合樹脂に要求される光重合性の程度により調整されるが、 5 モル%～ 95 モル%、好ましくは 10 モル%～ 50 モル%とされる。

【0043】アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂は、上記の一般式(1)、(2)で示される共重合成分からなることを特徴とするが、他の共重合成分としては、一般式(4)、一般式(5)で示される共重合成分が挙げられ、上述した一般式(4)、一般式(5)と同様であり、一般式(4)で示される共重合成分の含有量は 0 モル%～ 75 モル%、好ましくは 5 モル%～ 50 モル%とされ、また、一般式(5)で示される共重合成分の含有量は 0 モル%～ 75 モル%、好ましくは 5 モル%～ 50 モル%とされる。

【0044】アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂の調製方法は、上述したエポキシ基含有共重合樹脂と同様であり、同様の触媒、重合開始剤、分子量調節剤を使用することができる。

【0045】上記した一般式(1)、(2)、(4)、(5)の構造単位を有する共重合樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「 M_w 」という)は、エポキシ基含有共重合樹脂と同様とするとよいが、酸価は $5 \text{ mg KOH/g} \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基価は $5 \text{ mg KOH/g} \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ のものである。

【0046】アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂は、上記した一般式(1)、(2)、(4)、(5)の構造単位を有する共重合樹脂に(メタ)アクリロイル含有イソシアネート化合物を反応させることにより得られる。

【0047】(メタ)アクリロイルアルキルイソシアネート化合物としては、エポキシ基含有共重合樹脂の項で説明したものと同様であり、同様の反応により、(メタ)アクリロイル基が導入される。

【0048】アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂としては、重量平均分子量が $5,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 100,000$ の範囲のものでされるのが好ましい。重量平均分子量が $5,000$ より小さいと現像性が良すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンが作製できる場合も最終的な膜厚が減る(膜減り)等の問題がある。また、 $1,000,000$ より大きいとレジスト化した時の粘度が高くなりすぎ塗工適性が低下する、また、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

【0049】また、(メタ)アクリロイル基の導入量は、 5 モル%～ 95 モル%、好ましくは 10 モル%～ 50 モル%とするとよく、導入量が 5 モル%よりも少ないと光硬化性が低く、塗膜密着性、レジスト特性の改善効

果が小さい。

【0050】アルカリ現像型光硬化性共重合樹脂の酸価は5mg KOH/g～400mg KOH/g、好ましくは、10mg KOH/g～200mg KOH/gとする
とよく、酸価はアルカリ現像性と関係しており、酸価が
低すぎると現像性が悪い、また、基板及びカラーフィル
タ樹脂上への密着性が乏しい等の問題がある。また、酸
価が高すぎると現像性が良すぎてパターン露光時のパ
ターン形状を制御しにくい等の問題がある。また、共重合
樹脂において、一般式(2)における水酸基は、必ずし
も残す必要はなく、水酸基価0mg KOH/g～200
mg KOH/gとできるが、残す場合には、溶剤に対す
る溶解性を調節するのに有効である。

【0051】本発明に適したアルカリ現像型光硬化性共
重合樹脂について例示する。下記の共重合樹脂は、いず
れも、一般式(1)で示される構成単位を2-ヒドロキ
シエチルメタアクリレート(HEMA)を単量体とし、
また、一般式(2)で示される構成単位をアクリル酸
(AA)を単量体とし、そのカルボキシル基または水酸
基を介して2-メタクリロイルエチルイソシアネート
(昭和電工(株)製「カレンズMOI」)とそれぞれ一
部が反応した生成物を構成単位とするものであり、更
に、一般式(3)で示される構成単位としてスチレン *

* (St)を単量体とし、一般式(4)で示される構成単
位としてベンジルメタクリレート(BzMA)を単量体
とするものである。

【0052】下記の表1に共重合樹脂組成(モル%)、
表2にそのアクリロイル基含有量(モル%)、酸価(m
g KOH/g)、スチレン換算重量平均分子量(Mw)
を示す。

【0053】

【表1】

共重合樹脂 番号	HEMA	AA	St	BzMA
(1)	18	30	37	15
(2)	20	20	35	25
(3)	18	30	52	0
(4)	18	30	0	52

【0054】

【表2】

共重合樹脂 番号	Mw	アクリロイル基 含有量	酸価
(1)	45.000	17.0	120
(2)	45.000	14.5	100
(3)	45.000	14.5	120
(4)	45.000	14.5	120

【0055】本発明の感光性樹脂組成物において、アル
カリ現像型光硬化性共重合樹脂は固形分比で5重量%～
80重量%、好ましくは10重量%～50重量%含有さ
れる。80重量%より多いと粘度が高くなりすぎその結
果流動性が低下し塗布性に問題が生じ、また、5重量%
より少ないと粘度が低くなりすぎ塗布乾燥後の塗膜安定
性が不十分であり、露光、現像適性を損なう等の問題が
ある。

【0056】2官能以上の多官能光重合性アクリレート
モノマーとしては、ジペンタエリスリトールヘキサア
クリレート(DPHA)、ジペンタエリスリトールペンタ
アクリレート(DPPA)、ペンタエリスリトールトリ
アクリレート(PETTA)、トリメチロールプロパン
トリアクリレート(TMPTA)、トリメチロールプロ
パントリアクリレート(TMPTA)のエチレンオキシ

ド3モル付加物、エチレンオキシド6モル付加物、プロ
ピレンオキシド3モル付加物、プロピレンオキシド6モ
ル付加物等を挙げることができる。モノマーは、感光性
樹脂組成物中に固形分比3重量%～50重量%、好まし
くは5重量%～20重量%含有される。50重量%より
多いと粘度が低くなりすぎ塗布乾燥後の塗膜安定性が不
充分なため、露光、現像適性を損なう等の問題があり、
また、3重量%より少ないと現像の未露光部の抜けが悪
くなる等の問題がある。

【0057】開始剤としては、ラジカル重合開始剤と光
照射(特に波長190～410nm)により酸を発生す
る光酸発生剤が挙げられる。ラジカル重合開始剤として
は、2-メチル-1-[4-メチルチオ]フェニル-
2-モルフオリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-
ジメチルアミノ-1-(4-モルフオリノフェニル)-

ブタノン-1, 2, 2'-ビス(オクロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール, 2, 4-ジエチルチオキサントン, 4, 4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。共重合樹脂100重量部に対して、0.1~100重量部、好ましくは0.5~50重量部である。0.1重量部未満であると光硬化反応が進行せず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する。また、100重量部より多いと共重合樹脂に対する溶解度が飽和し、スピニング時や塗膜レベリング時に開始剤結晶が析出し、膜面均質性が保持できず、膜荒れの現象が生じる。

【0058】光酸発生剤としては、(1)トリクロロメチル-s-トリアジン類が挙げられ、例えばトリス

(2, 4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-クロロフェニル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシフェニル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオフェニル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオフェニル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオフェニル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシナフチル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシナフチル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-β-スチリル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシ-β-スチリル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシ-β-スチリル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオ-β-スチリル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオ-β-スチリル)-bis

(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオ-β-スチリル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジンなどが挙げられる。

【0059】また、(2)ジアリールヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネ

ート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、bis(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、bis(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、bis(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、bis(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロメタンスルホネート、bis(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、bis(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホナートなどが挙げられる。

【0060】また、(3)トリアリールスルホニウム塩類としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシジフェニルスルホニウムヘキサフルオロメタンスルホナート、4-メトキシジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニル-p-トリエンスルホナートなどが挙げられる。

【0061】これらの化合物のうち、トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、2-(3-クロロフェニル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-bis(4, 6-トリクロロメチル)

ーs-トリアジン、2-（4-テトキシ-β-スチリル）-ビス（4,6-トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-メトキシナフチル）-ビス（4,6-トリクロロメチル）-s-トリアジンなどが好ましい。

【0062】また、ジアリールヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート 10 などが好ましい。

【0063】更に、トリアリールスルホニウム塩類としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシジフェニルスルホニウムテトラフルオロメタンスルホネート、4-メトキシジフェニルスルホニウムテトラフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテートなどを特に好適なものとして挙げることができる。

【0064】光酸発生剤の添加量は、共重合樹脂100重量部に対して、0.001~30重量部、好ましくは0.01~10重量部である。この添加量が0.001重量部未満となると光酸発生剤照射によって発生する酸の量が少ないため光硬化反応や架橋が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また、添加量が30重量部を超えると組成物に対する（溶媒を含む）溶解度が飽和となり、膜への再結晶析出や光酸発生剤の2量化や3量化に伴う光吸収効率の低下から感度の低下を招く恐れがある。光酸発生剤は2種以上のものを混合して用いてもよい。

【0065】市販されている光酸発生剤としては、例えば、みどり化学（株）製、トリアジン類としてTAZ-100、TAZ-101、TAZ-102、TAZ-104、TAZ-106、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-111、TAZ-113、TAZ-114、TAZ-118、TAZ-119、TAZ-120など；オニウム塩類としてトリフェニルスルホニウム塩類のTPS-102、TPS-103、TPS-105、MDS-103、MDS-105、MDS-30 40 5、BDS-105、DTS-102、DTS-103、MAT-103、MAT-105、NDS-103、NDS-105などが挙げられる。

【0066】また、シランカップリング剤をカラーフィルター層と基板ガラスとの密着性改善を目的として添加してもよく、ビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシラン、アミノシラン等を挙げることができる。より具体的には、ビニルシランとして、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等 50

を使用することができる。また、アクリルシランとしては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。エポキシシランとしては、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等を挙げることができる。さらに、アミノシランとしては、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。その他のシランカップリング剤として、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン等を使用することができる。

20 【0067】さらに、コーティング性を改善することを目的として、界面活性剤を添加してもよく、例えば弗素系やシリコン系等を挙げることができる。

【0068】本発明の感光性樹脂組成物は、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル、3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール等を使用し、固形分濃度5重量%~50重量%とされる。

30 【0069】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性、硬化性が制御されたアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂を使用すると共に、該樹脂と相溶性に優れるエポキシ基含有共重合樹脂を使用するので耐湿水性、耐溶剤性、耐熱性、耐アルカリ性、感度、鉛筆硬度に優れるものである。

【0070】次に、本発明のカラーフィルターについて説明する。図1は本発明のカラーフィルタの一例を示す概略構成図である。図1において、本発明のカラーフィルタ1は、透明基板2に所定のパターンで形成された着色層3およびブラックマトリックス4と、着色層3を覆うように形成された保護膜5を備え、保護膜5上に液晶駆動用の透明電極6が形成されている。

【0071】このようなカラーフィルタ1を構成する透明基板2としては、石英ガラス、パイレックスガラス、合成石英板等の可撓性のないリジット材、あるいは透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有するフレキシブル材を用いることができる。この中で特にコーニング社製7059ガラスは、熱膨脹率の小さい素材であり寸法安定性および高温加熱処理における作業性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、カラー液晶表示装置に使用するカラー

フィルタに適している。

【0072】カラーフィルタ1を構成する着色層3は赤色パターン3R、緑色パターン3Gおよび青色パターン3Bがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望の形態で配列されてなり、ブラックマトリックス4は各着色パターンの間および着色層3形成領域の外側の所定領域に設けられている。

【0073】着色層3は、染色基材を塗布し、フォトマスクを介して露光・現像して形成したパターンを染色する染色法、感光性レジスト内に予め着色顔料を分散させておき、フォトマスクを介して露光・現像する顔料分散法、印刷インキで各色を印刷する印刷法、透明基板上に予め透明導電層を形成し、この透明導電層上にポジレジスト層を形成し、フォトマスクを介して露光・現像して透明導電層の所定箇所を露出させた後、透明基板を電着液中に浸漬した状態で透明導電層に通電して電着を行い着色層を形成する電着法等、いずれの方法を用いて形成してもよい。

【0074】また、ブラックマトリックス4も、上記の染色法、顔料分散法、印刷法、電着法のいずれを用いても形成することができ、また、クロム蒸着等により形成してもよい。

【0075】保護膜は、上述した本発明の感光性樹脂組成物を、着色層とブラックマトリックスが形成された透明基板上にスピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により、乾燥膜厚0.5 μ m～20 μ m、好ましくは1 μ m～8 μ mで塗布し、その後、所定のフォトマスクを介して露光し、現像して形成される。スピンコーターを使用する場合、回転数は500～1500回/分の範囲内で設定することが好ましい。

【0076】保護膜に対する露光はフォトマスクを介し* (エポキシ基含有共重合樹脂 ① の合成)

組成

・メチルメタクリレート	・・・	571 g
・2-ヒドロキシエチルメタクリレート	・・・	163 g
・グリシジルメタクリレート	・・・	81 g

をアゾビスイソブチロニトリル5gと共に650gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000gを入れた重合槽中に、100℃で、6時間かけて滴下し、重合させ重合体溶液を得た。

【0081】この重合体溶液の固形分は33重量%、粘度は31.8mPa・s (25℃、B型粘度計) であ

・2-メタクロイルエチルイソシアネート	・・・	270 g
・ラウリン酸ジブチル錫	・・・	1 g
・酢酸-3-メトキシブチル	・・・	2230 g

の混合物を5時間かけて滴下した。

【0084】反応の進行はIR (赤外線吸収スペクトル) によりモニターしつつ、2200 cm^{-1} のイソシアネート基によるピークが消失した時点とした。

* て紫外線を照射することにより行え、露光後の現像は、アルカリ現像を行った後、加熱処理 (ポストバーク) を施して形成されたものである。保護膜5は、1%水酸化ナトリウム水溶液 (液温度=25℃) に24時間浸漬した後の膜硬度が鉛筆硬度で4H以上であり、また、剥離を生じないものであり、極めて高い耐アルカリ性を備えている。

【0077】感光性樹脂組成物を露光、アルカリ現像した後においても、感光性樹脂組成物中には未反応の酸性基が残存しているが、本発明では、感光性樹脂組成物中に含有されるエポキシ樹脂が、この残存酸性基と加熱処理によって反応するため、形成された保護膜中にはアルカリと反応可能な酸性基が存在せず、したがって、保護膜は優れた耐アルカリ性を備えたものとなる。

【0078】この感光性樹脂組成物の塗布膜に対する露光とアルカリ現像を完了した後に行う加熱処理 (ポストバーク) は、通常、120～250℃、5～90分程度の条件で行うことができる。この加熱処理により、感光性樹脂組成物中に含有されるエポキシ樹脂が、残存する酸性基と反応することになる。

【0079】保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO) 等及びその合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な成膜方法により形成され、必要に応じてフォトリソを用いたエッチングにより所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20～500nm程度、好ましくは100～300nm程度である。以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

【0080】

【実施例】

※り、重量平均分子量はポリスチレン換算で10,000であった。

【0082】得られた共重合体は、メチルメタクリレート単位が75.8モル%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位が16.7モル%、グリシジルメタクリレート単位が7.5モル%からなる。

【0083】次に、得られた重合体溶液に、組成

・・・	270 g
・・・	1 g
・・・	2230 g

【0085】得られた反応溶液の固形分は22重量%、粘度は20mPa・s (25℃、B型粘度計) であり、重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で11,000であった。

【0086】

(エポキシ基含有共重合樹脂 ② の合成)

組成

・ベンジルメタクリレート	・・・	204 g
・スチレン	・・・	286 g
・2-ヒドロキシエチルメタクリレート	・・・	163 g
・グリシジルメタクリレート	・・・	163 g

をアゾビスイソブチロニトリル5 gと共に650 gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-

メトキシブチル1000 gを入れた重合槽中に、100℃で、6時間かけて滴下し、重合させ重合体溶液を得た。

【0087】この重合体溶液の固形分は33重量%、粘度は41.3 mPa・s (25℃、B型粘度計)であり、重量平均分子量はポリスチレン換算で11,000*

・2-メタクロイルエチルイソシアネート	・・・	270 g
・ラウリン酸ジブチル錫	・・・	1 g
・酢酸-3-メトキシブチル	・・・	2230 g

の混合物を5時間かけて滴下した。

【0090】反応の進行はIR (赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200 cm⁻¹のイソシアネート基によるピークが消失した時点とした。

【0091】得られた反応溶液の固形分は21重量%、※

(エポキシ基含有共重合樹脂 ③ の合成)

組成

・メチルメタクリレート	・・・	489 g
・2-ヒドロキシエチルメタクリレート	・・・	163 g
・オキセタンメタクリレート (大阪有機化学工業社製「OXE-30」)	・・・	163 g

をアゾビスイソブチロニトリル5 gと共に650 gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000 gを入れた重合槽中に、100℃で、6時間かけて滴下し、重合させ重合体溶液を得た。

【0093】この重合体溶液の固形分は33重量%、粘度は40.3 mPa・s (25℃、B型粘度計)であり、★

・2-メタクロイルエチルイソシアネート	・・・	270 g
・ラウリン酸ジブチル錫	・・・	1 g
・酢酸-3-メトキシブチル	・・・	2230 g

の混合物を5時間かけて滴下した。

【0096】反応の進行はIR (赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200 cm⁻¹のイソシアネート基によるピークが消失した時点とした。

【0097】得られた反応溶液の固形分は21重量%、☆

(エポキシ基含有共重合樹脂 ④ の合成)

組成

・メチルメタクリレート	・・・	530 g
・2-ヒドロキシエチルメタクリレート	・・・	163 g
・メタクリル酸	・・・	41 g
・オキセタンメタクリレート (大阪有機化学工業社製「OXE-30」)		

*であった。

【0088】得られた共重合体は、ベンジルメタクリレート単位が18.3モル%、スチレン単位が43.6モル%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位が19.9モル%、グリシジルメタクリレート単位が18.2モル%からなる。

【0089】次に、得られた重合体溶液に、組成

※粘度は25 mPa・s (25℃、B型粘度計)であり、重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で12,000であった。

【0092】

30★り、重量平均分子量はポリスチレン換算で10,000であった。

【0094】得られた共重合体は、メチルメタクリレート単位が69.5モル%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位が17.9モル%、オキセタンメタクリレート単位が12.6モル%からなる。

【0095】次に、得られた重合体溶液に、組成

40☆粘度は27 mPa・s (25℃、B型粘度計)であり、重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で12,000であった。

【0098】

をアゾビスイソブチロニトリル5gと共に800gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000gを入れた重合槽中に、80℃で、5時間かけて滴下し、重合させ重合体溶液を得た。

【0099】この重合体溶液の固形分は34重量%、粘度は34.7mPa・s(25℃、B型粘度計)であり、重量平均分子量はポリスチレン換算で8,600で*

- ・2-メタクロイルエチルイソシアネート
- ・ラウリン酸ジブチル錫
- ・酢酸-3-メトキシブチル

の混合物を5時間かけて滴下した。

【0102】反応の進行はIR(赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200cm⁻¹のイソシアネート基によるピークが消失した時点とした。

【0103】得られた反応溶液の固形分は21重量%、※

(表1のアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂(1)の合成)

組成

- ・ベンジルメタクリレート
- ・スチレン
- ・アクリル酸
- ・2-ヒドロキシエチルメタクリレート

をアゾビスイソブチロニトリル5gと共に650gの酢酸-3-メトキシブチルに溶解した溶液を、酢酸-3-メトキシブチル1000gを入れた重合槽中に、100℃で、6時間かけて滴下し、重合させ重合体溶液を得た。

【0105】この重合体溶液の固形分は40重量%、粘度は1050mPa・s(30℃、B型粘度計)であり、重合体の酸価は152mgKOH/g、水酸基価は★30

- ・2-メタクロイルエチルイソシアネート
- ・ラウリン酸ジブチル錫
- ・酢酸-3-メトキシブチル

の混合物を5時間かけて滴下した。

【0108】反応の進行はIR(赤外線吸収スペクトル)によりモニターしつつ、2200cm⁻¹のイソシアネート基によるピークが消失した時点とした。

【0109】得られた反応溶液の固形分は26重量%、粘度は500mPa・s(30℃、B型粘度計)であり、重合体は、酸価は120mgKOH/g、水酸基価は5mgKOH/g、重量平均分子量はポリスチレン換算で45,000であり、また(メタ)アクリロイル基を17モル%含有していた。

【0110】(実施例1)厚み1.1mmのガラス基板(旭硝子(株)製AL材)上に、下記の組成の赤色感光性樹脂をスピンコーティング法により塗布(塗布厚み1.5μm)し、その後、70℃のオープン中で30分間乾燥した。次いで、所定のパターンをフォトマスクを☆

(赤色感光性樹脂の組成)

- ・ピラズロンレッド(赤色顔料)

・・・184g

*あった。

【0100】得られた共重合体は、メチルメタクリレート単位が70.9モル%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位が16.8モル%、メタクリル酸単位が6.4モル%、オキセタンメタクリレート単位が5.9モル%からなる。

【0101】次に、得られた重合体溶液に、組成

- ・・・270g
- ・・・1g
- ・・・2230g

※粘度は24mPa・s(25℃、B型粘度計)であり、酸価は23.2mgKOH/g、重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で9,300であった。

【0104】

★90mgKOH/g、重量平均分子量はポリスチレン換算で37,000であった。

【0106】得られた共重合体は、スチレン単位15モル%、ベンジルメタクリレート単位37モル%、アクリル酸単位30モル%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート単位18モル%からなるものである。

【0107】次に、得られた重合体溶液に、組成

- ・・・270g
- ・・・1g
- ・・・2230g

☆介して塗布面に水銀ランプを用いて露光を行い、水によるスプレー現象を1分間行なって、赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。さらに、その後、150℃で30分間加熱して硬化処理を施した。

【0111】次に、下記の組成の緑色感光性樹脂を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

【0112】さらに、下記の組成の青色感光性樹脂を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤(R)、緑(G)、青(B)の3色からなる着色層を作成した。

【0113】

27

28

- ・ポリビニルアルコール／5%スチルバゾリウムキノリウム
(感光性樹脂) … 5重量部
- ・水 … 85重量部

(緑色感光性樹脂の組成)

- ・リオノールグリーン2Y-301 (緑色顔料) … 9重量部
- ・ポリビニルアルコール／5%スチルバゾリウムキノリウム
(感光性樹脂) … 5重量部
- ・水 … 86重量部

(青色感光性樹脂の組成)

- ・ファストゲンブルー (青色顔料) … 3重量部
- ・ポリビニルアルコール／5%スチルバゾリウムキノリウム
(感光性樹脂) … 5重量部
- ・水 … 92重量部

次に、上記の着色層を形成したガラス基板上に、下記の組成の感光性樹脂組成物をスピナーコーティング法により*

*塗布(乾燥膜厚1.2μm)した。

【0114】

(感光性樹脂組成物Aの調製)

下記組成

- ・上記で合成したアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂(1) (固形分26重量%) … 8.1重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (サートマー社製、SR399) … 6.3重量部
- ・上記で合成したエポキシ基含有共重合樹脂 ① (固形分として) … 10.8重量部
- ・2-メチル-1-[4-メチルチオ]フェニル-2-モルフォリノプロパノール-1 … 1.2重量部
- ・2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール … 0.9重量部
- ・トリアジン (ミドリ化学社製、TAZ110) … 0.3重量部
- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル … 34.6重量部
- ・3-メトキシブチルアセテート … 37.0重量部

を室温で攪拌・混合し、本発明の感光性樹脂組成物Aを調製した。

※膜の膜厚は約1.5μmであった。

【0115】(露光・現像工程)得られたそれぞれの感光性樹脂組成物の塗布膜を、十分風乾したのち、ホットプレートにて、80℃で5分プレバークを行い、その後、感光性樹脂組成物の塗布膜から100μmの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナーにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域にのみ紫外線を所定量間照射した。次いで、0.05%水酸化カリウム水溶液(液温23℃)中に1分間浸漬してアルカリ現像し、感光性樹脂組成物の塗布膜の未硬化部分のみを除去した。

【0116】その後、基板をクリーンオープンにて180℃の雰囲気中に30分間放置することにより最終硬化を行い、透明保護膜を形成した。最終硬化後の透明保護※

【0117】(実施例2)実施例1における感光性樹脂組成物におけるエポキシ基含有共重合樹脂 ①にかえて、上記で合成したエポキシ基含有共重合樹脂 ②を使用し、同様に感光性組成物Bを調製し、同様にカラーフィルタを作製した。

【0118】(実施例3)実施例1における感光性樹脂組成物におけるエポキシ基含有共重合樹脂 ①にかえて、上記で合成したエポキシ基含有共重合樹脂 ③を使用し、同様に感光性組成物Cを調製し、同様にカラーフィルターを作製した。

【0119】(比較例1)実施例1における感光性樹脂組成物にかえて、下記の感光性樹脂組成物Dを使用し、同様にカラーフィルタを作製した。

【0120】

- ・上記で合成したアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂(1) (固形分26重量%) … 10.0重量部
- ・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (サートマー社製、SR399) … 15.2重量部
- ・2-メチル-1-[4-メチルチオ]フェニル-2-モルフォリノプロパノール-1 … 1.2重量部

ン-1	…	1.2重量部
・2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール	…	0.9重量部
・トリアジン(ミドリ化学社製、TAZ110)	…	0.3重量部
・ジエチレングリコールジメチルエーテル	…	34.6重量部
・3-メトキシブチルアセテート	…	37.0重量部

を室温で攪拌・混合した。

* 同様にカラーフィルターを作製した。

【0121】(比較例2) 実施例1における感光性樹脂

【0122】

組成物にかえて、下記の感光性樹脂組成物Eを使用し、*

・上記で合成したアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂(1)(固形分26重量%)	…	8.1重量部
・ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(サートマー社製、SR399)	…	6.3重量部
・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(固形分として)	…	10.8重量部
・2-メチル-1-[4-メチルチオ]フェニル-2-モルフォリノプロパノン-1	…	1.2重量部
・2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール	…	0.9重量部
・ジエチレングリコールジメチルエーテル	…	34.6重量部
・3-メトキシブチルアセテート	…	37.0重量部

を室温で攪拌・混合した。

【0123】得られた各カラーフィルタの保護膜について、また、感光性樹脂組成物A~Eを厚み1.1mmのガラス基板(旭硝子(株)製AL材)上に上記と同様に塗布し、同様に処理したものについて、下記の条件で、耐温純水性、耐溶剤性、耐熱性、耐アルカリ性、感度、鉛筆硬度をそれぞれ評価した。

【0124】(耐温純水性) 基板作製露光量を100mJ/cm²としたものについて、それぞれ80℃の純水に1時間浸漬後、基盤目テープ剥離テストを実施。

【0125】(耐溶剤性) 基板作製露光量を100mJ/cm²としたものについて、それぞれ40℃のN-メチルピロリドン中に1時間浸漬後、基盤目テープ剥離テストを実施。

【0126】(耐熱性) 基板作製露光量を100mJ/cm²としたものについて、それぞれ250℃のクレー

ンオープン中に1時間放置後、基盤目テープ剥離テストを実施。

【0127】(耐アルカリ性) 基板作製露光量を100mJ/cm²としたものについて、それぞれ23℃の1%水酸化ナトリウム水溶液中に24時間浸漬後、基盤目テープ剥離テストを実施。

【0128】(感度) 30μmのライン&スペースパターンが解像し、現像に耐えることが可能な露光量(鉛筆硬度)JIS K5400(1990)の鉛筆引っ掻き試験のうち、8.4・1試験法に準じた。

【0129】なお、上記の基盤目テープ剥離テストはJIS K5400(1990)8.5に準じ、カッターで基盤目状にキズを形成し、キズ上に粘着テープを貼った後、剥離し、キズの状態を観察したものである。

【0130】

【表3】

	評価 樹脂	耐温純水 性	耐溶剤性	耐熱性	耐アルカ リ性	鉛筆硬度	感度 mJ/cm ²
ガラス 基板	A	10	10	10	8	3H	75
	B	10	10	10	8	3H	75
	C	10	10	10	8	3H	75
	D	0	4	6	0	H	75
	E	6	6	6	6	2H	150
カラ ー フ ィ ル タ	A	8	8	8	—	—	—
	B	8	8	8	—	—	—
	C	8	8	8	—	—	—
	D	0	4	6	—	—	—
	E	4	6	6	—	—	—

【0131】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性、硬化性が制御されたアルカリ現像型光硬化性共重合樹脂と該樹脂との相溶性に優れるエポキシ基含有共重合樹脂を使用するので、耐温純水性、耐溶剤性、耐熱性、耐アルカリ性、感度、鉛筆硬度に優れるものとなる。また、この感光性樹脂組成物を保護膜形成に使用することにより、製造工程が簡便であり、かつ、優れた平*

＊ 坦性を備え、表示品質に優れた信頼性の高いカラーフィルタとなしえる。

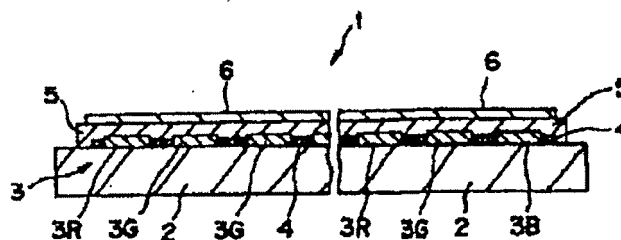
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のカラーフィルタの一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

1…カラーフィルタ、2…透明基板、3…着色層、4…ブラックマトリックス、5…保護膜、6…透明電極

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08G 81/02

G02B 5/20

G02F 1/1335

G03F 7/027

識別記号

101

505

502

F I

C08G 81/02

G02B 5/20

G02F 1/1335

G03F 7/027

テーマコード(参考)

4J100

101

505

502

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA06 AA08 AA10 AA18
AB13 AC01 AD01 BC13 BC42
BC53 BC81 BC83 BC85 BC92
BD23 BD43 CA00 DA31 FA17
FA29
2H048 BA11 BA47 BA48 BB28 BB37
BB44
2H091 FA02Y FA35Y FB03 FB04
FB12 FC01 FC06 GA03 GA16
HA10 LA01 LA12 LA30
4J011 QA21 QA23 QA24 QA33 QB02
QB03 QC03 QC07 SA03 SA13
SA14 SA15 SA20 SA25 SA28
SA64 SA74 SA78 UA01 WA01
4J027 AA01 AA02 AJ01 AJ05 BA23
BA24 BA26 CA21 CA25 CA26
CA27 CA29 CB10 CC04 CD10
4J100 AB02S AB03S AB04S AB07S
AB08S AB09S AJ01Q AJ02Q
AL03T AL04T AL08R AL08T
AL09P AL10R AL66T AM23T
BA15T BA16S BA29S BA31S
BA38T BA40S BA56S BA64S
BC04T BC07T BC12T BC43T
BC53R CA03 CA04 CA05
CA06 CA31 DA01 DA29 HA62
HC51 JA38